

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251498

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08L 23/12

(21)Application number : 09-084417

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 17.03.1997

(72)Inventor : KONDO YOSHIKAZU

KAJIYAMA HIROSHI

HINAKO HIDEKI

ICHIHASHI KUNIO

(54) NATURALLY DEGRADABLE RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polylactate composition being advantageous in cost and improved in hardness, brittleness, impact resistance, melt flow, etc., by mixing an aliphatic polyester based on lactic acid with a syndiotactic polypropylene and to obtain a molded product thereof.

SOLUTION: The aliphatic polyester (A) include a poly-L-lactic acid homopolymer, a poly-D-lactic acid homopolymer, a poly-L/D-lactic acid copolymer and a copolymer of lactic acid with at most 50wt.% another component or a mixture of the homo- or co-polymer with another polymer. The composition contains a syndiotactic polypropylene (B), which imparts lowered crystallinity, lowered melting point, a change in flexibility and frictional coefficient, etc., to the polylactate. Component B is obtained by polymerizing propylene in the presence of a metallocene catalyst. Component A has excellent compatibility with component B. When the composition comprises 99-85wt.% component A and 1-15wt.% component B, it can show improved performances and considerably excellent transparency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3666172

[Date of registration]

15.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

ORIGINAL DOCUMENT

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251498

(43)公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 L 67/04

23/12

識別記号

F I

C 0 8 L 67/04

23/12

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-84417

(22)出願日 平成9年(1997) 3月17日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 近藤 義和

山口県防府市国衙2丁目5番31号

(72)発明者 梶山 宏史

山口県防府市鐘紡町6番6号

(72)発明者 日名子 秀樹

兵庫県宝塚市すみれが丘1丁目7番1-

1306号

(72)発明者 市橋 邦夫

大阪府枚方市長尾西町3丁目7番2号

(54)【発明の名称】 自然分解性樹脂組成物及びその成形物

(57)【要約】

【課題】ポリ乳酸の硬く脆いという欠点を改良し、柔軟性、耐衝撃性、熔融流動性などが改善されたポリ乳酸系の組成物及びその成形物を提供する。

【解決手段】乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステル99～85重量%と、シンジオタクティックポリプロピレン1～15重量%とが混合されてなる自然分解性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステル(A) 99~85重量%と、シンジオタクティックポリプロピレン(B) 1~15重量%とが混合されてなる自然分解性樹脂組成物。

【請求項2】 シンジオタクティックポリプロピレン(B)の混合率が2~10重量%であり、射出成形物のアイゾット衝撃値(強度)がそれを混合していない場合の1.1倍以上である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1~2に記載されている樹脂組成物を少なくとも一部に使用した成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自然分解性で改良された耐衝撃性、透明性、熔融流動性などを有する新規な高分子組成物及びその成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】石油を原料とする合成樹脂は優れた性能と低コストであるため広く使われているが、自然環境下での分解性が低く、又焼却時の発熱が大きい為に、環境保護の見地からの見直しが必要である。このため、脂肪族ポリエステルからなる自然分解性樹脂が開発されつつある。しかし脂肪族ポリエステルは様々な欠点を有しており、その改良が必要である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】脂肪族ポリエステルの中でも、ポリ乳酸は性能やコスト面に優れ、最も期待されているが、硬く脆く、耐衝撃性、熔融流動性などに劣るという欠点があり、その改良が望まれている。本発明の目的は、それらの欠点が改良されたポリ乳酸系組成物及びその成形物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステル(A) 99~85重量%と、シンジオタクティックポリプロピレン(B) 1~15重量%とが混合されてなる自然分解性樹脂組成物及びその成形物によって達成される。

【0005】

【発明の実施の形態】ここで乳酸を主成分とする脂肪族ポリエステル(A)とは、L-乳酸及び/又はD-乳酸由来の成分を50重量%以上含有するもので、ポリL-乳酸ホモポリマー、ポリD-乳酸ホモポリマー、ポリL/D-乳酸共重合物、及びそれらに他の成分を50重量%以下共重合及び/又は混合したものを包含する。

【0006】共重合の形式は、ブロック共重合でもよくランダム共重合でもよく、又その両者が混在していてもよい。共重合する成分については特に限定されないが、脂肪族又は非芳香族のエステル結合形成成分及びその重合体が、分解性の見地から好ましい。

【0007】しかし、芳香族成分も融点をあまり上昇さ

せない範囲(例えば融点220℃以下、好ましくは200℃以下)で、応用することが出来る。好ましい共重合成分としては、(a)グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸のような脂肪族ヒドロキシ酸、(b)グリコリド、ブチロラクトン、カプロラクトンなどの脂肪族ラクトン、(c)エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオールなどの脂肪族ジオール、(d)ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレン/プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジヒドロキシエトキシブタン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン/プロピレングリコールなどのポリアルキレンエーテルのオリゴマー及びポリマー、(e)ポリプロピレンカーボネート、ポリブチレンカーボネート、ポリヘキサンカーボネートなどの脂肪族ポリカーボネートのオリゴマー及びポリマー、(f)コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、などの脂肪族ポリエステル原料が挙げられる。

【0008】またテレフタル酸、イソフタル酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族成分も、少量なら(例えば10重量%以下)応用することが出来る。そのような少量の芳香族成分を含む場合も、脂肪族ポリマーと見なす。

【0009】ポリ乳酸に他の成分を混合したり共重合したりする目的は、結晶性の低下、融点の低下(重合や加工温度の低下)、柔軟性や摩擦係数の変化、耐熱性や熱収縮性の変化、接着性、染色性、親水性やはっ水の変化、分解性の変化(改良)などを付与する為である。

【0010】本発明者らは、ポリ乳酸の上記欠点の改良のために研究を重ねた結果、シンジオタクティックポリプロピレン(以下SPPと記す)を混合することにより、それらが改良されることを見出し、本発明を完成したものである。SPPは、従来のアイソタクティックポリプロピレンが高結晶性(結晶化度約60~70%)であるのに対し、低結晶性(結晶化度40%以下)である。

【0011】本発明の組成物には、SPPを用いなければならない。通常の高結晶性ポリプロピレンを用いると、混合物が透明性を失うからである。SPPは、プロピレンをメタロセン触媒により重合することにより製造される。

【0012】ポリ乳酸とSPPは優れた相溶性を有するが、SPPのブレンド量が15重量%を超えると透明性が低下するため、ブレンド量は高々15重量%である。混合物の透明性はSPPの混合率15重量%以下でかなり優れており、混合率10重量%以下が特に優れる。また混合物の耐衝撃性や熔融流動性は、SPPの混合率が1重量%以上で認められ、2~10重量%でかなり優れ、透明性を含めてこの範囲が、本発明の目的に対して

最も好ましい。

【0013】本発明に用いるSPPの分子量は特に限定されないが、5万以上が好ましく、7万～50万の範囲が特に好ましいことが多い。なおSPPは低結晶性であるため、従来の高結晶性ポリプロピレンよりも、自然環境下での分解速度がやや早い傾向があり、SPPを混合した本発明の組成物は、環境保護の見地からも好ましい。

【0014】本発明に用いるポリ乳酸又はその共重合体や混合物は、結晶性でもよく非結晶性でもよいが、耐熱性や耐久性の見地からは、結晶性のものが好ましい。結晶の融点は130℃以上が好ましく、150℃以上が特に好ましく、160℃以上が最も好ましい。結晶の融点は、走査型示差熱量計（以下DSCと記す）を用い、試料10mg、昇温速度10℃/minで測定したときの、結晶の熔融による吸熱量のピーク値の温度で示す。

【0015】ポリ乳酸とSPPとの混合方法は、特に限定されないが、熔融状態で混合することが効率的で好ましい。例えば、両ポリマーのペレットや粉末同士を混合し、1軸又は多軸の押出機で熔融混合してもよく、両ポリマーを別々にそれぞれスクルー押出機で熔融し、1軸又は2軸押出機で混合してもよい。

【0016】同様に流れの分割と合流を多段的に行う静止混合器を用いてもよく、静止混合器と機械的攪拌装置を併用してもよい。また、ポリ乳酸などの重合時、たとえばラクチドの重合時に、SPPを混合することも出来る。両ポリマーの相溶性を改善し、混合物の透明性や耐衝撃性などを更に改善するために、親油基と極性基を持つ界面活性剤や相溶化剤を応用することも出来る。 *

*【0017】本発明の組成物には、乳酸を主成分とするポリマーとSPPとの他に、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、顔料、染料、離型剤、抗菌剤、流動性改善剤その他の添加剤、無機化合物、金属などの粒子、繊維、各種フィラーなどを必要に応じ、適宜混合することが出来る。

【0018】

【実施例】以下の実施例において、%、部は特に断らない限り重量比である。組成物の衝撃強度測定は、ASTM-D256に準じ、溶融射出成形により、太さ（幅）6.3mm、厚み10.16mm、長さ63.5mm、ノッチ付きの試験片を作成し、アイゾット衝撃値を測定した。同じく曲げ弾性率は、幅10mm、厚さ4mm、長さ80mmの試験片を用い、JIS K7203に準じて測定した。

【0019】実施例1

L-ラクチドに対しオクチル酸錫を100ppm混合し、窒素雰囲気中188℃で8分間、2軸混練押出機中で重合し、冷却チップ化後、140℃の窒素雰囲気中で処理（固相重合）してポリL-乳酸ホモポリマーP1を得た。P1の融点は177℃、分子量は15.5万であった。P1に対して、2軸押出機を用い、分子量12.8万のシンジオタクチックポリプロピレン（SPP）7.0%を185℃で4分間混合し、ポリ乳酸/SPP混合ポリマーP2を得た。両ポリマーの曲げ弾性率及び衝撃強度を表1に示す。

【0020】

【表1】

試料	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	衝撃強度 (KJcm/cm)	備考
P1	31000	2.2	比較例
P2	28700	3.7	本発明例

【0021】表からわかるように、本発明の組成物P2は、柔軟性及び耐衝撃性がかなり改善されている。なお両ポリマーの射出成形品はともに透明性が優れていた。

【0022】実施例2

L-ラクチド95部に対し、分子量8000、両末端が水酸基のポリエチレングリコール（PEG）5部、チバガイギー社の酸化防止剤イルガノックス1010を0.

1部混合し、以下実施例のポリマーP1と同様にして、ポリ乳酸/PEGのブロック共重合体P3を得た。P3に対して、実施例1の混合ポリマーP2と同様にしてSPPを7%混合し、混合ポリマーP4を得た。ポリマーP3及びP4の曲げ弾性率及び衝撃強度を表2に示す。

【0023】

【表2】

試料	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	衝撃強度 (Kgc/cm)	備考
P 3	30500	2.8	比較例
P 4	27600	4.1	本発明例

【0024】表からわかるように、本発明の組成物P4は、柔軟性及び耐衝撃性がかなり改善されている。なお両ポリマーの射出成形品はともに透明性が優れていた。

【0025】

【発明の効果】本発明によって、自然分解性であり環境汚染することが少なく、柔軟性、耐衝撃性、透明性に優れた組成物が提供され、繊維、糸、ロープ、ひも、編

物、織物、不織布などの繊維構造物、フィルム、シート、繊維を含む複合材料、射出成形品、押出成形品、容器、ボトル、袋、棒、チューブ、各種部品などの成形物に好ましく用いられる。また本発明組成物は、比較的低コストで容易に製造可能で、しかも熔融流動性や成形性に優れ、実用性が高いという特徴を持っている。